

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/084013 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02014

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 18 348.8 12. April 2001 (12.04.2001) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).
NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck
(DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, Patente-Marken, 45764
Marl (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER FIBER HAVING A SELF-CLEANING AND WATER-REPELLENT SURFACE

(54) Bezeichnung: POLYMERFASER MIT SELBSTREINIGENDER UND WASSERABWEISENDER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a polymer fiber, which has a self-cleaning and water-repellent surface and which is comprised of: A) at least one synthetic fiber material, and; B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions made of particles that are joined to the fiber material A in a fixed manner without the use of adhesives, resins or varnishes. The polymer fiber is obtained by treating the fiber material A with at least one solvent that contains the particles in undissolved form followed by removing the solvent, whereby at least a portion of the particles are joined to the surface of the synthetic fiber material (A) in a fixed manner. This treatment ensues either during the production of the fiber and/or after its production.

(57) Zusammenfassung: Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial und B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

WO 02/084013 A2

Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche.

5

Es ist bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die
10 Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der
15 Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

20

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

25

EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die
30 strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von

Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 µm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 µm. Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im µm-Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5599489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

Gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten von Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur sehr schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polymerfasern zu finden, die sehr gute wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen aufweisen, wobei diese Eigenschaften im täglichen Gebrauch der hergestellten Gegenstände aus diesen Polymerfasern erhalten bleiben müssen und wobei die Polymerfasern durch ein Verfahren, welches ohne großen technischen Aufwand durchzuführen ist, herstellbar sind. Auf das Befestigen von Partikeln durch
10 Klebstoff und dergleichen sollte im Hinblick auf die Eigenschaften der Polymerfasern im Gebrauch verzichtet werden können.

- Es bestand auch die Aufgabe, Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen
15 Randwinkel mit Wasser und über ein nicht-prägendes Verfahren auf die Polymerfasern gebracht werden können.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, Partikel mit der Oberfläche von Polymerfasern dauerhaft zu verbinden. Durch Behandlung der Polymerfasern mit Partikeln
20 und Lösemittel konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die Partikeln fest mit der Polymerfaser verbunden, ohne dass diese zerstört wurde.

- Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender
25 Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial
und

- B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem
30 Fasermaterial A fest verbunden sind,
erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die

Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

5

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial

und

10 B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind

sowie deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen.

15 Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche und die daraus hergestellten Gegenstände durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberfläche gehen dabei nicht verloren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und eine hydrophobe Oberfläche
20 vorliegt.

Die Polymerfaser A kann durch die verschiedensten gebräuchlichen Polymere gebildet sein, wie z. B. aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylen-
25 terephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere.

Im Folgenden werden die einsetzbaren Polymerfasern näher charakterisiert.

Polymerfasern können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Ein weit verbreitetes
30 Verfahren ist das sogenannte Schmelzspinnen. Die Schmelze wird mittels Zahnradpumpen mit hoher Schergeschwindigkeit durch eine Lochplatte gedrückt und mit Stickstoff gekühlt.

Für die meisten Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen, wie PET, PA66, PE oder PP, ist dieses Verfahren geeignet. Fasern werden meist mit geschützten Markennamen gehandelt, Beispiele sind Perlon[®], Diolen[®], Trevira[®], Orleon[®], aber auch Trivialnamen wie Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern, Aramidfasern usw., sind gebräuchlich.

5

Beim Schmelzspinnen werden geschmolzene Polymere unter Stickstoff durch einen Spinkopf mit vielen Düsen von 50 bis 400 µm Durchmesser gepresst. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 4.000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Das Aufwickeln auf Trommeln erfolgt mit höherer Geschwindigkeit, wodurch die
 10 Fäden verstreckt werden. Schmelzspinnen lassen sich wegen der erforderlichen hohen Temperaturen nur schmelzbare und thermostabile Polymere, wie z.B. Polyolefine, aliphatische Polyamide, aromatische Polyester und Glas. Einige Polymere bauen unter den Spinbedingungen ab. Monomere, oligomere und niedermolekulare Zersetzungsprodukte schlagen sich als Spinrauch auf den Spinaggregaten nieder.

15

Wenn durch seitlich an den Spindüsen angebrachten Luftdüsen mit hoher Geschwindigkeit heiße Luft entlang geblasen wird, werden die Filamente zu Mikrofasern.

Ein weiteres Verfahren, das sogenannte Trockenspinnen, eignet sich für thermoinstabile
 20 Polymere in leichtflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. 30 % Polyacrylnitrit, PAN in N,N-Dimethylformamid, DMF, 20 % Celluosetriacetat in Dichlormethylen und 15 – 20 % aromatische Polyamide in DMF + 5 % LiCl. Den austretenden Fäden wird in einem langen Kanal Warmluft bzw. Stickstoff entgegen geblasen, wobei die Lösungsmittel verdunsten und die Fäden erstarren. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300 – 400 m/min. Hier können den
 25 Lösungsmitteln die gewünschten Partikel beigemischt werden, wobei praktisch im Herstellungsprozess die Oberfläche der Fasern mikrostrukturiert wird.

Das Nassspinnen wird für thermoinstabile Polymere verwendet, für die keine leichtflüchtigen Lösungsmittel bekannt sind. Das Fällbad ist hier nicht N₂ oder Luft wie beim Trockenspinnen,
 30 sondern ein Fällungsmittel für das Polymer. Beispiele sind das Erspinnen von Rayon aus 7 - 10%igen wässrigen Lösungen des Natriumcelluloseacetates in schwefelsaurer Lösung von

Natrium- und Zinkacetat, von 10 – 18 % wässrigen Polyvinylalkohollösungen in wässrigen Lösungen von Natriumsulfat, oder von 15 – 20 % Acetonlösung von Methacryl in wässriges Aceton. Auch hier können wieder dem jeweiligen Lösungsmittel die Partikel zugesetzt werden.

5

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Partikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100 µm zusammenlagern.

15

Im Allgemeinen sind die Partikel derart an der Oberfläche der Polymerfasern gebunden, dass sie untereinander Abstände von 0 - 10 Partikeldurchmesser aufweisen.

20

Überraschenderweise wurde bei den erfindungsgemäßen Polymerfasern gefunden, dass die Partikel auf dem Fasermaterial A nicht sehr eng beieinander liegen müssen. Vielmehr ist es möglich, dass das Fasermaterial A nur punktuell mit Partikeln belegt ist und freie Flächen von 2 – 3 Durchmesser der Partikel möglich sind.

25

Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden. Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

30

Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender

Oberfläche weisen hohe Randwinkel und ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen auf.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und
 5 Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 101 18 345).

Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel
 10 eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15 Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane.

20 Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich, dass die Partikel nach dem Verbinden mit dem Fasermaterial A mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane mit
 25 hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert.

Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme
 30

eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Bevorzugte Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20. Zur letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender
 10 Temperung.

Als Lösemittel eignen sich prinzipiell alle Lösemittel für die jeweiligen Fasermaterialien A. Eine Auflistung für Polymere findet sich beispielsweise in Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; John Wiley & Sons Verlag, New York – London –
 15 Sydney – Toronto, 1975, im Kapitel IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.

Wird in 02 6186 auch das Substrat aufgelöst?

Als Lösemittel kommen prinzipiell geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-
 20 Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung von einer oder mehrerer dieser Verbindungen in Frage, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Poly-
 25 ethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan,
 30 Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder geeignete Mischungen.

Prinzipiell kann das verwendete Lösemittel bei Temperaturen von - 30 bis 300 °C eingesetzt werden. Allgemein wird die Temperatur des Lösemittels durch seinen Siedepunkt und durch den Tg des Fasermaterials A limitiert.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wird das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Polymeroberfläche auf eine Temperatur von 25 bis 100 °C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C, erwärmt.
- 10 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Polymerfasern zur Herstellung von Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche, insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, wie z. B. für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad-
- 15 wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand ist ebenfalls die Verwendung zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-
- Vorhängen, Nähten.

vgl. DE 6186 - Anmeldetext d. 9. Zeile 3 !!!

- 20 Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

Anwendungsbeispiel 1:

- 25 Eine Polyamidfaser, Ø 0,2 mm, wird durch ein auf 80 °C erhitztes Decalin-Bad mit einer 1 %igen Aerosil 8200-Suspension gezogen. Die Verweildauer des Fadens in der Lösung beträgt 10 Sekunden. Vor dem Aufrollen des Fadens wird der Faden über eine Wärmequelle geführt, um ein Abdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen. Tabelle 1 gibt die an dem Faden gemessenen Fortschreit- und Rückzugswinkel vor und nach dem Aufbringen der
- 30 partikulären Systeme wieder. Abbildung 1 zeigt ein REM-Bild eines mit Aerosil R 8200 behandelten Polyesterfadens.

	Fortschreitwinkel	Rückzugswinkel
Polyamidfaser	$89,3 \pm 1,6$	$48,6 \pm 3,4$
Polyamidfaser + Partikel	$159,2 \pm 6,8$	$125,1 \pm 12,6$

Tabelle 1: Fortschritt- und Rückzugswinkel vor und nach dem Aufbringen der partikulären Systeme

Patentansprüche:

1. Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial

5 und

B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind,

erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

15 2. Polymerfaser gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel in dem Lösemittel suspendiert sind.

3. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass als Fasermaterial A Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere, enthalten sind.

25

4. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Fasermaterial A Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern und/oder Aramidfasern enthalten sind.

30

5. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Fasermaterial A geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen eingesetzt wird.

6. Polymerfaser nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Fasermaterial A geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen eingesetzt wird.

7. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das Fasermaterial A eine Temperatur von - 30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.

8. Polymerfaser nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das

Fasermaterial A auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C erwärmt wird.

9. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen,
enthalten sind.
10. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen,
enthalten sind.
11. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von kleiner 500 nm aufweisen,
enthalten sind.
12. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der
Oberfläche aufweisen, enthalten sind.
13. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern,
Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, enthalten sind.
14. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren,
Aluminiumoxid, Siliziumoxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder

pulverförmige Polymeren enthalten sind.

15. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
16. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
10 Eigenschaften aufweisen.
17. Polymerfaser gemäß Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Verbinden mit dem Fasermaterial A mit hydrophoben
15 Eigenschaften ausgestattet werden.
18. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe
20 der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften
ausgestattet werden.
19. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die einzelnen Partikel auf dem Fasermaterial A Abstände von 0 – 10
Partikeldurchmesser, insbesondere von 2 – 3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
20. Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus
A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial
30 und
B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen

und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind.

21. Verwendung der Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 zur
5 Herstellung von Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche.
22. Verwendung nach Anspruch 21 zur Herstellung von textilen Gegenständen.
- 10 23. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.
- 15 24. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradssport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken, Kabrio-Verdecke.

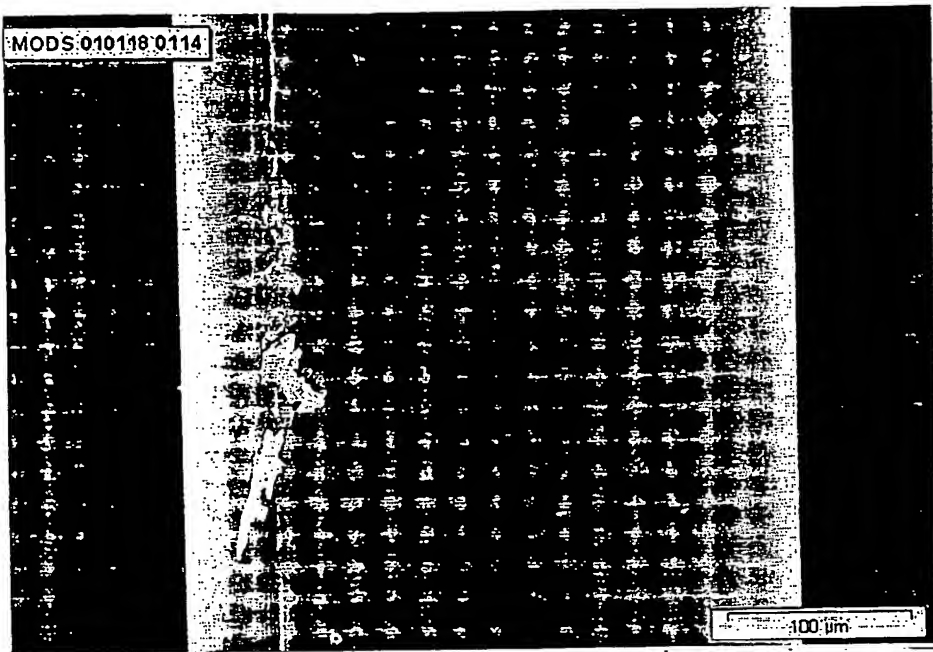


Fig. 1: Polyamidfaser

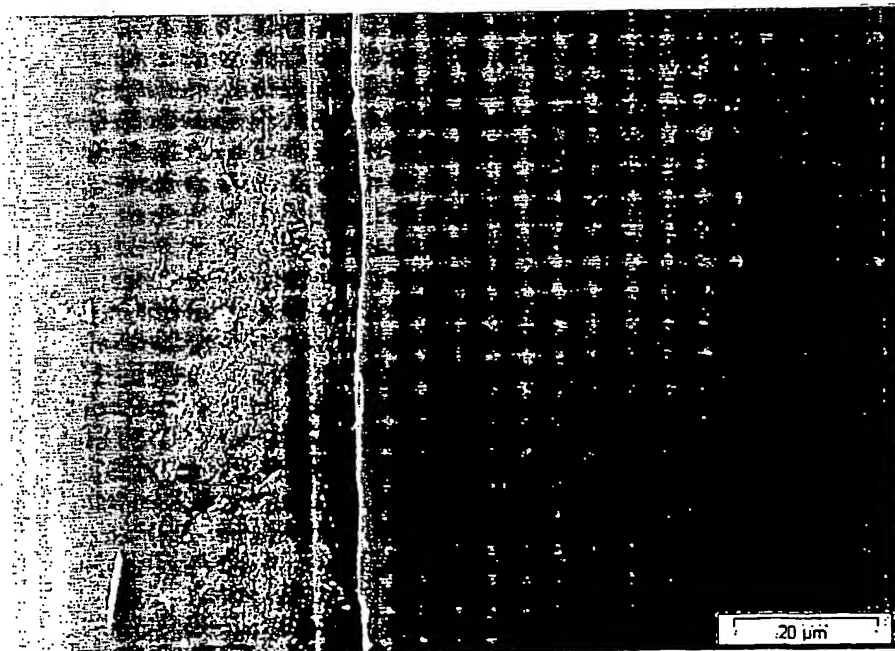


Fig. 2: Polyamidfaser

THIS PAGE BLANK (USPTO)

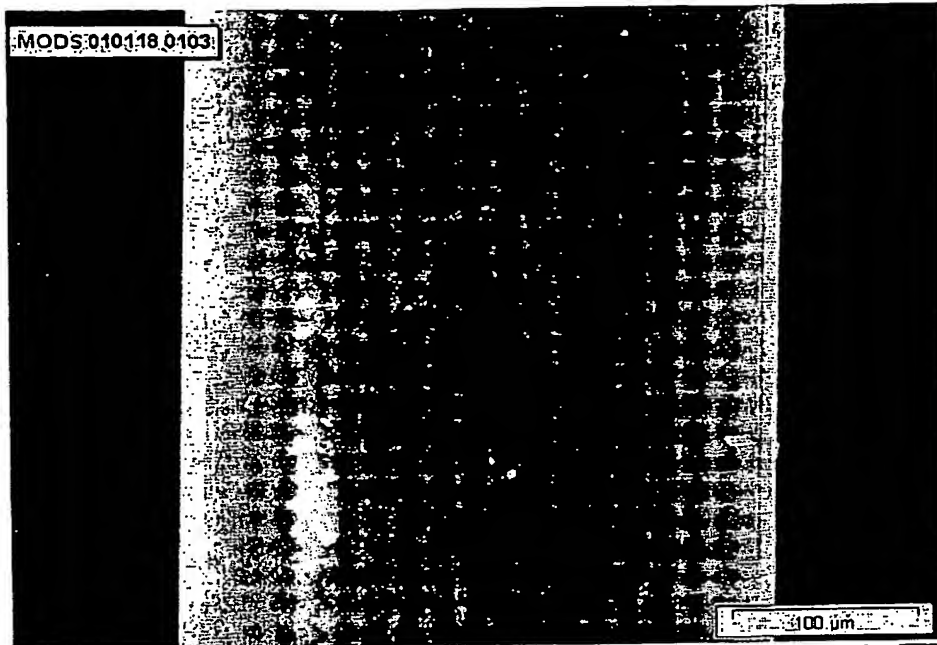


Fig. 3: Polyamidfaser + Partikel

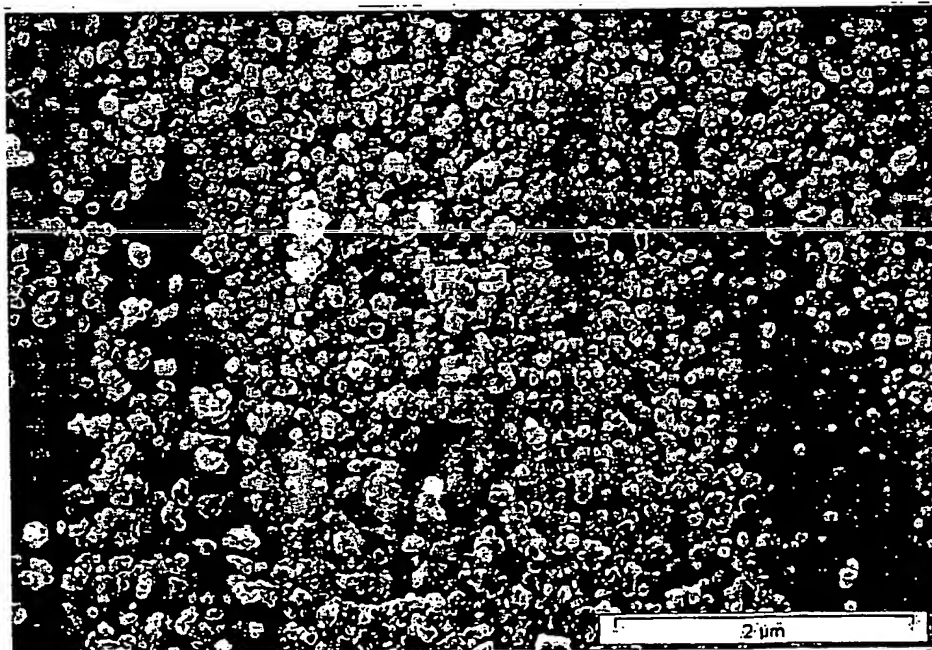


Fig. 4: Polyamidfaser + Partikel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/084013 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D06M 23/10**,
11/45, 11/79, C08J 7/02, C09D 7/02, 7/12

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/02014**

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 18 348.8 12. April 2001 (12.04.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];**
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLES, Markus**
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).
NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck
(DE).

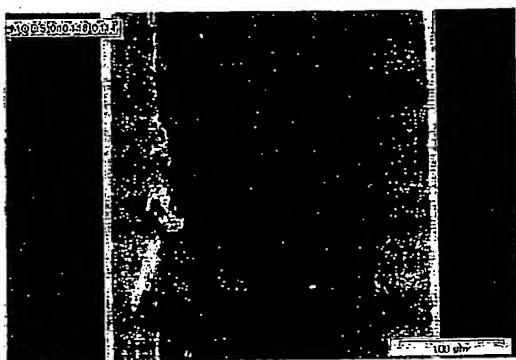
(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, Patente-Marken, 45764**
Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **POLYMER FIBER HAVING A SELF-CLEANING AND WATER-REPELLENT SURFACE**

(54) Bezeichnung: **POLYMERFASER MIT SELBSTREINIGENDER UND WASSERABWEISENDER OBERFLÄCHE**



Polyamidfaser
POLYMER FIBER



Polyamidfaser
POLYMER FIBER

(57) Abstract: The invention relates to a polymer fiber, which has a self-cleaning and water-repellent surface and which is comprised of: A) at least one synthetic fiber material, and; B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions made of particles that are joined to the fiber material A in a fixed manner without the use of adhesives, resins or varnishes. The polymer fiber is obtained by treating the fiber material A with at least one solvent that contains the particles in undissolved form followed by removing the solvent, whereby at least a portion of the particles are joined to the surface of the synthetic fiber material (A) in a fixed manner. This treatment ensues either during the production of the fiber and/or after its production.

(57) Zusammenfassung: Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial und B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

WO 02/084013 A3



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

9. Oktober 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M23/10 D06M11/45 D06M11/79 C08J7/02 C09D7/02
C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M C08J C09D D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 156 550 A (GLAD GUNNAR) 5 December 2000 (2000-12-05) column 2, line 8 - line 11	1,20
Y	column 2, line 30 -column 3, line 57	21,24
Y	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ;NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application page 5, paragraph 3 --- -/--	21,24

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

03/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANON: "Lotusblüteneffekt bei Baumaterialien- selbstreinigende Dachziegeln und Fassadenfarben und jetzt auch Textilien" ANON:, 'Online! September 2000 (2000-09), XP002211039 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.umweltfibel.de/lexikon/1/1ex_1_lotusblueteneffekt.htm> 'retrieved on 2002-08-23! -----	
P,A	WO 01 75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ;KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER U) 11 October 2001 (2001-10-11) the whole document -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02014

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6156550	A	05-12-2000	DE 69325382 D1	22-07-1999
			DE 69325382 T2	13-01-2000
			EP 0667879 A1	23-08-1995
			JP 3357919 B2	16-12-2002
			JP 8503242 T	09-04-1996
			WO 9411421 A1	26-05-1994
WO 0058410	A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
			BG 105920 A	31-05-2002
			CA 2368204 A1	05-10-2000
			CN 1344297 T	10-04-2002
			CZ 20013361 A3	13-02-2002
			EE 200100494 A	16-12-2002
			WO 0058410 A1	05-10-2000
			EP 1171529 A1	16-01-2002
			HR 20010699 A1	31-12-2002
			HU 0200452 A2	28-11-2002
			JP 2002540283 T	26-11-2002
			NO 20014618 A	25-09-2001
			PL 350945 A1	24-02-2003
			SK 13402001 A3	09-05-2002
WO 0175216	A	11-10-2001	AU 4221101 A	15-10-2001
			WO 0175216 A1	11-10-2001
			EP 1268919 A1	02-01-2003
			EP 1269535 A1	02-01-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M23/10 D06M11/45 D06M11/79 C08J7/02 C09D7/02
C09D7/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M C08J C09D D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 156 550 A (GLAD GUNNAR) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 11	1,20
Y	Spalte 2, Zeile 30 - Spalte 3, Zeile 57 ---	21,24
Y	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Absatz 3 --- -/--	21,24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	ANON: "Lotusblüteneffekt bei Baumaterialien- selbstreinigende Dachziegeln und Fassadenfarben und jetzt auch Textilien" ANON:, 'Online! September 2000 (2000-09), XP002211039 Gefunden im Internet: <URL:http://www.umweltfibel.de/lexikon/1/1ex_1_lotusblueteneffekt.htm> 'gefunden am 2002-08-23! -----	
P,A	WO 01 75216 A (SCHOELLER TEXTIL AG ;KLAUS ALFRED (CH); MARTE WALTER (CH); MEYER U) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) das ganze Dokument -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6156550 A	05-12-2000	DE 69325382 D1	22-07-1999
		DE 69325382 T2	13-01-2000
		EP 0667879 A1	23-08-1995
		JP 3357919 B2	16-12-2002
		JP 8503242 T	09-04-1996
		WO 9411421 A1	26-05-1994
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
		BG 105920 A	31-05-2002
		CA 2368204 A1	05-10-2000
		CN 1344297 T	10-04-2002
		CZ 20013361 A3	13-02-2002
		EE 200100494 A	16-12-2002
		WO 0058410 A1	05-10-2000
		EP 1171529 A1	16-01-2002
		HR 20010699 A1	31-12-2002
		HU 0200452 A2	28-11-2002
		JP 2002540283 T	26-11-2002
		NO 20014618 A	25-09-2001
		PL 350945 A1	24-02-2003
		SK 13402001 A3	09-05-2002
WO 0175216 A	11-10-2001	AU 4221101 A	15-10-2001
		WO 0175216 A1	11-10-2001
		EP 1268919 A1	02-01-2003
		EP 1269535 A1	02-01-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)